

23098

Rec'd PCT/PTO 3.0 MAR 2005

(12) NÄCH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. April 2004 (22.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/033526 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 63/78,  
B01J 3/00, 19/00, 19/18(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): ZIMMER AG [DE/DE]; Borsigallee 1, 60388 Frank-  
furt am Main (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010444

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum:  
19. September 2003 (19.09.2003)(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WILHELM, Fritz  
[DE/DE]; Rendeler Str. 79a, 61184 Karben (DE).  
REISEN, Michael [DE/DE]; Merianplatz 1, 60316 Frank-  
furt am Main (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(74) Gemeinsamer Vertreter: ZIMMER AG; Borsigallee 1,  
60388 Frankfurt am Main (DE).

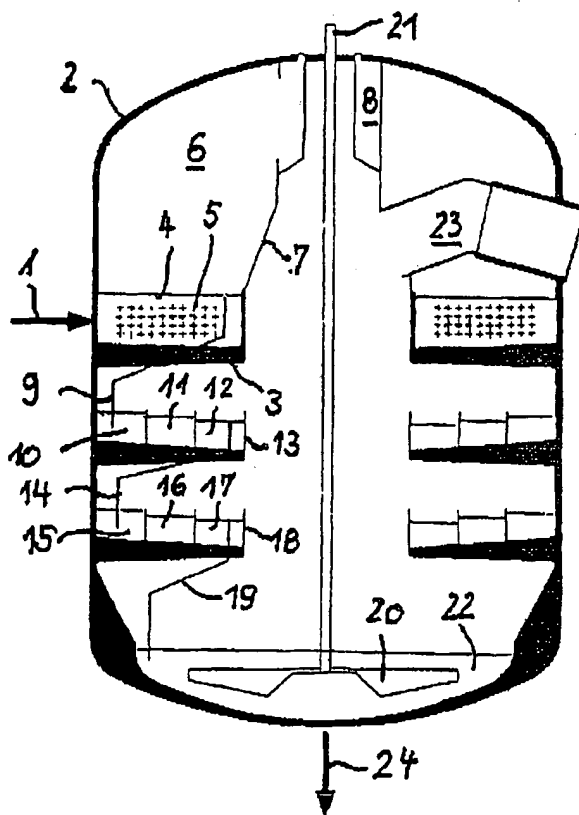
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 46 251.8 2. Oktober 2002 (02.10.2002) DE(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR THE CONTINUOUS PRODUCTION OF POLYESTERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON POLYESTERN



(57) Abstract: The invention relates to the continuous production of polyesters, whereby the esterification or transesterification of dicarboxylic acids or dicarboxylate diol esters is carried out in at least one reaction stage, the prepolycondensation of the esterification or transesterification product is carried out under vacuum in a reaction stage comprising a vertical tube and the polycondensation of the prepolycondensation product is carried out in at least one reaction stage. According to the invention, the prepolycondensation can be carried out in a reaction stage with simultaneous increase in the viscosity of the prepolycondensation product and lowering of the process temperature, whereby the esterification/transesterification product entering the prepolycondensation reactor, freely moving with limited heating, serially passes through firstly at least one first reaction zone formed from an annular channel, then into a second reaction zone formed in the radially outer annular channel of at least one annular channel divided into several concentric annular channels, then serially through the annular channels to the outlet and is then supplied to a third stirred reaction zone at the base of the vertical tube.

(57) Zusammenfassung: Bei der kontinuierlichen Herstellung von Polyestern wird die Ver-/Umesterung von Dicarbonsäuren bzw. Estern der Dicarbonsäuren mit Diolen in wenigstens einer Reaktionsstufe, die Vorpolykondensation des Ver-/Umesterungsprodukts unter Vakuum in einer aus einem senkrechten Rohr bestehenden Reaktionsstufe und die Polykondensation des Vorpolykondensationsprodukts in wenigstens einer

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/033526 A1



CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Reaktionsstufe vorgenommen. Um die Vorpolykondensation in einer Reaktionsstufe bei gleichzeitiger Erhöhung der Viskosität des Vorpolykondensationsprodukts und Erniedrigung der Prozesstemperaturen durchführen zu können, durchströmt das in den Vorpolykondensationsreaktor zulaufende Ver-/Umesterungsprodukt in freier Bewegung unter begrenzter Erwärmung nacheinander zunächst wenigstens eine aus einer ringförmigen Rinne gebildete erste Reaktionszone, wird dann in den radial aussen liegenden Ringkanal wenigstens einer aus einer in mehrere konzentrische Ringkanäle unterteilte ringförmige Rinne gebildeten zweiten Reaktionszone eingetragen, danach nacheinander durch die Ringkanäle zum Auslass und dann in eine gerührte am Boden des senkrechten Rohrs befindliche dritte Reaktionszone geleitet.

## Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Polyestern

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Polyestern (PES) durch Ver-/Umesterung von Dicarbonsäuren oder Dicarbonsäureestern mit Diolen, vorzugsweise von Polyethylteraphthalat (PET), ausgehend von Terephthalsäure (PTA) oder Dimethylterephthalat (DMT) und Ethylenglykol (EG), in wenigstens einer Reaktionsstufe, Vorpolykondensation des Ver-/Umesterungsprodukts unter Vakuum mittels einer aus einem vertikalen Reaktor bestehenden Reaktionsstufe und Polykondensation des Vorpolykondensationsprodukts in wenigstens einer Polykondensationsstufe.

Für die kontinuierliche Herstellung von PET werden PTA oder Dimethylterephthalat (DMT) und EG als Ausgangsstoffe eingesetzt. PTA wird mit EG und einer Katalysatorlösung zu einer Paste gemischt und einer ersten Reaktionsstufe zur Veresterung aufgegeben, in der die Veresterung bei Atmosphären- oder Überatmosphärendruck unter Abspaltung von Wasser erfolgt. Wenn DMT eingesetzt wird, werden die DMT-Schmelze und der Katalysator zusammen mit dem EG einer ersten Reaktionsstufe zur Umesterung zugeleitet, in der die Reaktion bei Atmosphärendruck unter Abspaltung von Methanol (MeOH) erfolgt. Der Produktstrom der Ver-/Umesterung wird einer Reaktionsstufe zur Vorpolykondensation, die im Regelfall unter Vakuum durchgeführt wird, zugeleitet. Der

Produktstrom der Vorpolykondensation wird in eine Reaktionsstufe zur Polykondensation eingetragen. Die erhaltene Polyesterschmelze wird direkt zu Fasern oder zu Chips verarbeitet.

Das konventionelle Verfahren zur Herstellung von PES besteht aus jeweils zwei Rührstufen zur Veresterung und Vorpolykondensation und einem liegenden Kaskadenreaktor zur Polykondensation, der eine sumpfseitige Kammerung und ein mit senkrechten Loch- oder Ringscheiben bestücktes Rührwerk auf einer waagerechten Welle zum Zwecke einer definierten Oberflächenerzeugung beinhaltet. Die Nachteile dieses Verfahrens sind insbesondere darin zusehen, dass im Kaskadenreaktor bei ausreichend großen Durchsätzen vergleichsweise hohe, für die Qualität nachteilige Temperaturen von 284 bis 288 °C auftreten. Das in der ersten Rührstufe der Vorpolykondensation zur Vermeidung von Schaumbildung und Tröpfchenflug (Entrainment) angelegte Vakuum ist auf  $p \geq 50$  mbar begrenzt. Ebenso ist die Viskosität des Vorpolykondensationsprodukts auf einen Bereich von 0.20 bis 0.24 IV begrenzt. Nachteilig ist ferner der erhöhte Gasanfall in dem die Polykondensationsstufe bildenden Kaskadenreaktor. Der Einsatz eines liegenden Kaskadenreaktors anstelle der zweiten Rührstufe zur Vorpolykondensation gestattet eine hohe Flexibilität der PES-Herstellung bei vergleichsweise niedrigeren Temperaturen von 277 bis 283 °C im Kaskadenreaktor zur Polykondensation und einer gesteigerten Viskosität des Vorpolykondensationsprodukts von 0.27 bis 0.31 IV sowie beste Möglichkeiten zur Erhöhung der Anlagenkapazität (Schumann, Heinz-Dieter: Polyester producing plants; principles and technology. Landsberg/Lech: Verl. Moderne Industrie, 1996, S. 27 bis 33). Nachteilig bleiben jedoch die hohen Investitionskosten für die Betriebsausrüstung und das Betriebsgebäude.

Bei einer Anlage, bestehend aus zwei Rührbehältern zur Veresterung, einem Etagenreaktor zur Vorpolykondensation und einem liegenden Kaskadenreaktor zur Polykondensation, ergibt sich bei relativ geringem Aufwand eine vergleichbare Stabilität und Flexibilität der Polyester-Herstellung allerdings mit dem Nachteil, dass sich die Abmessungen der Reaktoren der Vorpolykondensations- und der Polykondensationsstufe wegen erhöhter Brüden volumina vergrößern und die zulässigen Transportabmessungen bereits bei mittleren Anlagekapazitäten erreicht werden.

Bei dem in der DE-C-4415220 beschriebenen Verfahren zur Herstellung von PET mittels vier Reaktionsstufen wird jeweils ein stehender Reaktor zur Nachveresterung und Vorpolykondensation benutzt. Der Reaktor besitzt in seinem anfänglichen oberen Bereich einen nach oben offenen spiralförmigen Kanal mit wandseitiger Produktaufgabe, der von außen nach innen verlaufend über einen zentralen Überlauf mit einem bodenseitigen gerührten Produktsumpf kommuniziert, wobei der Kanalboden in Strömungsrichtung kontinuierlich ansteigt, so dass die Tiefe des Produktstroms stetig abnimmt. Die Beheizung des Produktstroms erfolgt mit Hilfe einzelner, sich anfänglich in Abständen wiederholender Heizkörper und optional über die Kanalwandungen. Durch den in Strömungsrichtung ansteigenden Kanalboden wird eine selbständige Systementleerung in Strömungsrichtung verhindert mit der Folge von Rückstandsbildungen, Qualitätsverschlechterung oder Produktverlusten, insbesondere bei betrieblichen Störfällen oder beim Stillsetzen der Produktionsanlage. Infolge der mit einem einzelnen Kanalboden begrenzten Ausdampffläche wird das Betriebsvakuum entweder eingeschränkt, die Betriebstemperatur gesteigert, die Farbqualität des erzeugten Produkts gemindert oder es besteht bei erhöhtem Vakuum die Gefahr einer überhöhten Dampfgeschwindigkeit und eine für eine störungsfreie Kondensation kritische Tröpfchenbildung; dieser Effekt wird zusätzlich durch lokal konzentrierte Heizkörper im Strömungskanal verstärkt.

Die US-A-5464590 offenbart einen stehenden Polymerisationsreaktor mit mehreren vertikal übereinander angeordneten Böden, die jeweils zwei nach oben offene Strömungskanäle und am jeweiligen Kanalende ein Überlaufwehr mit anschließender Bodenaussparung zur vertikalen Produktübergabe in Form eines frei fallenden Films auf den Folgeboden aufweisen. Der Kanal besitzt die Gestalt einer angenähert ringförmigen doppelten Schleife, wobei die jeweils erste Schleife in die zweite gegenläufige Schleife halbkreisförmig umgelenkt wird. Das flüssige Polymer durchströmt die Kanäle von oben nach unten in freier Bewegung. Die Dämpfe strömen zwischen den Böden jeweils zur Mitte des Reaktors und entweichen über zentrale Bodenöffnungen bis zum Brüdenabgang am Reaktordeckel. Eine niedrige Füllhöhe auf den Böden und eine auf den Bodenbereich beschränkte Heizung bedeuten für die Vorpolykondensation von Veresterungsprodukten mit eingeschränkten Polymergraden von 4.5 bis 7.5 ein Defizit an Verweilzeit mit der Folge, dass entweder die Zahl der Böden oder die Abmessungen des Reaktors vergrößert werden müssen. Ein weiterer Nachteil ist darin zusehen, dass durch den Einbau von Leitkörpern und freien Fallfilmzonen Reaktionsraum verloren geht. Durch die horizontale Anordnung der

Kanalböden und durch die Überlaufwehre sind ein rückstandfreier Dauerbetrieb des Reaktors und/oder seine vollständige Entleerbarkeit nicht gewährleistet.

Die gleichen Nachteile ergeben sich auch bei dem in der US-A-5466419 dargestellten Polymerisationsreaktor, bei dem das dem ersten Ringkanal aufzugebene Produkt in zwei Teilströme aufgespalten wird, die jeweils bis zur Strömungsumkehr und dem Überlaufwehr bzw. dem Produktablauf zwei Halbkreisschleifen und eine halbierte Wegstrecke durchströmen, d.h. bei vergleichbarem Kanalquerschnitt ist die Strömungsgeschwindigkeit ebenfalls halbiert und das hydrostatische Druckgefälle reduziert

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, beim eingangs beschriebene Verfahren zur Herstellung von PES die Vorpolykondensation in einer Reaktionsstufe durchzuführen und gleichzeitig die Viskosität des Vorpolykondensationsprodukts auf 0.24 bis 0.26 IV bei geringeren Prozeßtemperaturen von 268 bis 275 °C in der Vorpolykondensationsstufe und 276 bis 282 °C in der Polykondensationsstufe sowie einem niedrigeren Vakuum von 7 bis 18 mbar zu erhöhen. Ferner sollen sich Schaumbildung und Tröpfchenflug einfach beherrschen lassen.

Gelöst ist diese Aufgabe dadurch, dass das in den Reaktor, in dem ein Druck von 10 bis 40 % des Diol-Gleichgewichtsdrucks des den Reaktor verlassenden Vorpolykondensationsprodukts herrscht, zulaufende Ver-/Umesterungsprodukt in freier Bewegung nacheinander zunächst wenigstens eine aus einer Rinne gebildete erste Reaktionszone unter begrenzter Erwärmung mit konstanter Produkthöhe durchströmt, danach in den radial außen oder radial innen liegenden Ringkanal wenigstens einer aus einer in mehrere konzentrische Ringkanäle unterteilte ringförmige Rinne gebildeten zweiten Reaktionszone eingetragen, mit konstanter Produkthöhe nacheinander durch die Ringkanäle zum Auslaß und dann in eine gerührte am Boden des Reaktors befindliche dritte Reaktionszone geleitet wird. Durch die Anordnung einer ersten und zweiten Reaktionszone wird eine hinreichend große Ausdampffläche und damit eine Einschränkung der Dampfbelastung erreicht.

Der sich aus hydrostatischem Druck und dem Betriebsdruck ergebenden Gesamtdruck des Reaktionsprodukts am Boden der Rinnen der ersten und zweiten Reaktionszone ist kleiner

als der lokale Diol-Gleichgewichtsdruck der Polykondensationsstufe und liegt bei 5 bis 80%, vorzugsweise bei 10 bis 70 %, des Diol-Gleichgewichtsdrucks. Dadurch lassen sich auf relativ einfache Weise reproduzierbare Polykondensationsbedingungen erzielen. Für den EG-Gleichgewichtsdruck gilt:  $p_{GL} = 4 p_{s,T} [(DP)^2 - 1]^{-1}$ , wobei mit  $p_{s,T}$  der EG-Dampfdruck und mit DP der Polymerisationsgrad bezeichnet sind.

Bei vergleichbaren relativen Gesamtdrücken ist die Produkthöhe in den Ringkanälen der zweiten Reaktionszone gegenüber derjenigen in der Rinne der ersten Reaktionszone um den Faktor 2 bis 3.5 niedriger.

Üblicherweise werden die in den drei Reaktionszonen gebildeten Brüden aus dem Reaktor gemeinsam abgezogen. Eine vorzugsweise Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, die Brüden der ersten Reaktionszone einer Abscheidevorrichtung für die mitgerissenen Produkttröpfchen zuzuführen, bevor diese mit den Brüden der beiden andern Reaktionszonen vereinigt werden. Durch diese Maßnahme läßt sich das Schaum- und Tröpfchenproblem beherrschen.

Die Strömung in der die erste Reaktionszone bildenden Rinne kann wegen der heftigen Gasentwicklung bis etwa zur Hälfte des Strömungswegs als turbulent angesehen werden. Mit dem Nachlassen der Gasbildung und dem Anstieg der Zähigkeit des Produktstroms stellt sich dann spätestens im letzten Drittel des Strömungswegs eine laminare Strömung ein. Nach der Ähnlichkeitstheorie von Strömungen in offenen Gerinnen ist die Strömung des Produktstroms in den Ringkanälen der zweiten Reaktionszone laminar. Um bei laminarer Strömung die Ausbildung einer schnelleren Kernströmung und einer langsameren Randströmung am Boden und an den Wänden der Rinne der ersten Reaktionszone sowie den Ringkanälen der zweiten Reaktionszone zu vermeiden, ist es nach einem weiteren Erfindungsmerkmal erforderlich, die Geschwindigkeit der Kernströmung zu drosseln bzw. diejenige der Randströmung zu beschleunigen.

Im Rahmen der weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird der Produktstrom parallel gleichläufig oder parallel gegenläufig durch die Ringkanäle der zweiten Reaktionsstufe geleitet.

Bei der Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens ist zur begrenzten kontrollierten Erwärmung des Produktstroms in der Rinne der ersten Reaktionszone ein in Strömungsrichtung verlaufendes Heizregister angeordnet, dessen Rohre in quer zur Strömungsrichtung angebrachten Kammerblechen bei bodenfreiem und/oder wandfreiem Durchgang gehalten sind. Durch diese Kammerbleche wird die axiale Geschwindigkeit des Produktstroms in den freien Randzonen gedrosselt und im Bereich des Heizregisters und am Boden relativ beschleunigt. Umgekehrt wird durch Strömungseinbauten in den nachfolgenden laminaren Gerinneströmungen die rand- und bodenseitig langsamere Geschwindigkeit beschleunigt und in der rascheren Kernströmung gebremst.

Im Rahmen der besonderen Ausgestaltung der Vorrichtung ist über der Rinne der ersten Reaktionszone ein geschlossener Brüdensammelraum angebracht, dessen Austrittsöffnung mit einer Abscheidevorrichtung, vorzugsweise mit einer zyklonartigen Gasführung, für die mitgerissenen Produkttröpfchen verbunden ist.

Um eine Konstanz der Produktniveaus in der Rinne der ersten Reaktionszone und in den Ringkanälen der zweiten Reaktionszone zu erreichen, sind nach einem zusätzlichen Erfindungsmerkmal am Ende der Rinnen bzw. der Ringkanäle Überströmstaubleche oder Überströmröhre angebracht, wobei es zur Vermeidung von Abscheideeffekten bzw. Rückständen zweckmäßig ist, jedem Überstromblech und jedem Unterstromblech ein Steigrohr vorzuschalten.

Damit beim Abstellen der Vorrichtung zur Herstellung von PES eine selbsttätige und vollständige d.h. rückstandsfreie Entleerung der Rinne der ersten Reaktionszone und der Ringkanäle der zweiten Reaktionszone des Reaktors möglich ist, ist nach einem weiteren Erfindungsmerkmal an deren Ende unter mehreren möglichen Konzepten jeweils die Anordnung eines Schwanenhalsaustrags am tiefsten Punkt des Bodens vorgesehen.

Ein weiteres erfindungsgemäßes Merkmal ist, zusätzlich an den Enden von Rinne und/oder Ringkanälen in der hintersten toten Ecke am tiefsten Punkt des Bodens ein Drainagerohr oder zwischengeschaltete Drainageöffnungen anzuordnen, um eine Ansammlung von Rückständen zu vermeiden.



Zweckmäßigerweise ist der Boden der Rinne der ersten Reaktionszone und/oder derjenige der die Ringkanäle der zweiten Reaktionszone bildenden Rinne 0.5 bis 6 °, 1 bis 4 ° zur horizontalen Ebene geneigt.

Eine Ausgestaltung der Vorrichtung besteht darin, dass der Rührer für die dritte Reaktionszone ein bodenläufiger Impeller, ein Finger-, Rahmen- oder Trommelrührer mit jeweils senkrechter Antriebsachse ist.

Der Rührer für die dritte Reaktionszone kann alternativ Bestandteil einer Drehscheibenkaskade oder eines Käfigreaktors mit jeweils horizontaler Antriebsachse sein. Die Drehscheibenkaskade besteht aus Loch-, Ring- oder Vollscheiben, wobei der Einlaß für das Reaktionsprodukt je zur Hälfte an den axialen Enden und der gemeinsame Auslaß in der Mitte angebracht sind. Es besteht auch die Möglichkeit, bei einer Drehscheibenkaskade mit Lochscheiben den Einlaß für das Reaktionsprodukt an dem einen und den Auslaß an dem gegenüberliegenden Ende anzuordnen.

Die Erfindung ist in der Zeichnung beispielhaft dargestellt und wird nachstehend erläutert.

Wie in dem Längsschnitt wiedergegeben wird über Leitung 1 ein Veresterungsprodukt zur Vorpolykondensation dem senkrechten Reaktionsbehälter 2 in die darin angeordnete radial umlaufende die erste Reaktionszone bildende Rinne 3 zugeführt. In der Rinne 3 befindet sich ein Heizregister 4, dessen Rohre 5 konzentrisch angeordnet sind, wobei zur Bildung eines Brüdensammelraums 6 die Rinne nach oben durch eine zwischen radialer Rinnenaußenwand und Reaktorbehälter 2 konzentrisch umlaufende Wand 7 abgeschlossen ist. Die aus dem Brüdensammelraum 6 mitgerissenen Produkttröpfchen werden in der zyklonartigen Abscheidevorrichtung 8 abgetrennt. Das die Rinne 3 verlassende Produkt wird über eine Überlaufrohr 9 am Anfang eines außen liegenden Ringkanals 10 und danach zwei weitere Ringkanäle 11, 12 umfassenden, den ersten Abschnitt 13 der zweiten Reaktionszone bildenden Rinne, aufgegeben. Nach Durchströmen der Ringkanäle 10, 11, 12 wird das Produkt am Ende des innen liegenden Ringkanals 12 durch eine Überlaufrohr 14 ausgetragen und in den außen liegenden Ringkanal 15 einer zwei weitere Ringkanäle 16, 17 umfassenden den zweiten Abschnitt 18 der zweiten Reaktionszone bildenden Rinne eingetragen. Am Ende des innen liegenden Ringkanals 17 wird das Produkt über das

Überlaufrohr 19 abgeleitet und dem die dritte Reaktionszone bildenden, mittels eines Impellers 20 mit senkrechter Antriebsachse 21 gerührten Sumpf 22 zugeführt. Die in den drei Reaktionszonen entstehenden Brüden werden über die Leitung 23 nach außen geleitet. Das Vorpolykondensationsprodukt wird über die Leitung 24 aus dem Sumpf 22 ab- und der nicht dargestellten Polykondensationsstufe zugeführt.

Patentansprüche

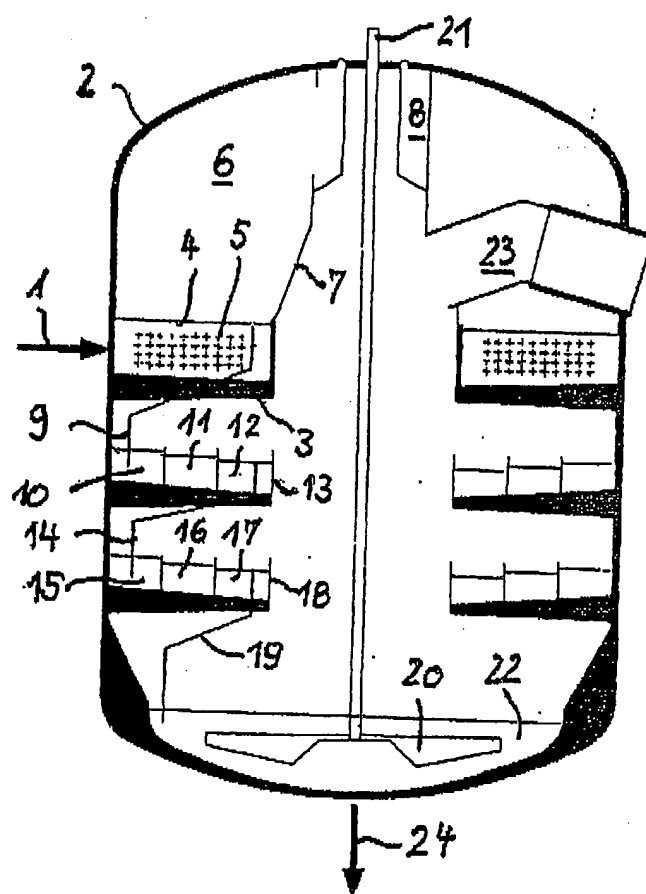
1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyestern (PES) durch Ver-/Umesterung von Dicarbonsäuren, vorzugsweise Terephthalsäure, bzw. Estern der Dicarbonsäuren mit Diolen, vorzugsweise Ethylenglycol (EG), in wenigstens einer Reaktionsstufe, Vorpolykondensation des Ver-/Umesterungsprodukts unter einem Vakuum mittels einer aus einem vertikalen Reaktor bestehenden Reaktionsstufe und Polykondensation des Vorpolykondensationsprodukts in wenigstens einer Polykondensationsstufe, **dadurch gekennzeichnet**, dass das in den vertikalen Reaktor, in dem ein Druck von 10 bis 40 % des Diol-Gleichgewichtsdrucks des den Reaktor verlassenden Vorpolykondensationsprodukts herrscht, zulaufende Ver-/Umesterungsprodukt in freier Bewegung nacheinander zunächst wenigstens eine aus einer ringförmigen Rinne gebildeten erste Reaktionszone unter begrenzter Erwärmung durchströmt, danach in den radial außen oder den radial innen liegenden Ringkanal wenigstens einer aus einer in mehrere konzentrische Ringkanäle unterteilte ringförmige Rinne gebildeten zweiten Reaktionszone eingetragen, nacheinander durch die Ringkanäle zum Auslaß und dann in eine gerührte am Boden des Reaktors befindliche dritte Reaktionszone geleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Gesamtdruck des Reaktionsprodukts am Boden der Rinnen der ersten und zweiten Reaktionszone kleiner als der lokale Diol-Gleichgewichtsdrucks des Polykondensationsproduktes ist.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Gesamtdruck des Reaktionsprodukts am Boden der Rinnen der ersten und zweiten Reaktionszone 5 bis 80 %, vorzugsweise 10 bis 70 %, des lokalen Diol-Gleichgewichtsdrucks des Polykondensationsproduktes beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die in den drei Reaktionszonen gebildeten Brüden aus dem Reaktor gemeinsam abgezogen werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Brüden der ersten Reaktionszone einer Abscheidevorrichtung für die mitgerissenen

Produkttröpfchen zugeführt werden, bevor sie mit den Brüden der beiden andern Reaktionsstufen vereinigt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Reaktionsprodukt parallel gleichläufig durch benachbarte Ringkanäle der zweiten Reaktionszone geleitet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Reaktionsprodukt parallel gegenläufig durch die Ringkanäle der zweiten Reaktionszone geleitet wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Produktniveau der gerührten dritten Reaktionszone geregelt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Produktniveau in der Rinne der ersten Reaktionszone und in den Ringkanälen der zweiten Reaktionszone konstant gehalten wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Produktniveau in den Ringkanälen der zweiten Reaktionszone um einen Faktor 2 bis 3.5 niedriger ist als in der Rinne der ersten Reaktionszone.
11. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **gekennzeichnet durch** ein in der Rinne der ersten Reaktionszone angeordnetes, in Strömungsrichtung verlaufendes Heizrohrregister, dessen Rohre in quer zur Strömungsrichtung angebrachten Kammerungsblechen gehalten sind.
12. Vorrichtung nach Anspruch 11, **gekennzeichnet durch** einen über der Rinne der ersten Reaktionszone angebrachten geschlossenen Brüdensammelraum, dessen Austrittsöffnung mit einer Abscheidevorrichtung für die mitgerissenen Produkttröpfchen verbunden ist.
13. Vorrichtung nach den Ansprüchen 10 und 12, **gekennzeichnet durch** ein am Ende der Rinne der ersten Reaktionszone angeordnetes Überströmstaugeblech oder Überströmrohr.

14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 13, **gekennzeichnet durch** ein am Ende eines jeden Ringkanals der zweiten Reaktionszone angeordnetes Überströmstabilech oder Überströmrohr.
15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß jedem Überströmstabilech oder Überströmrohr ein Unterströmstabilech oder ein Steigrohr vorgeschaltet ist.
16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 und 12, **gekennzeichnet durch** einen am Ende der Rinne der ersten Reaktionszone oder am Ende des letzten Ringkanals der zweiten Reaktionszone jeweils am tiefsten Punkt des Bodens angeordneten Schwanenhalsaustrag mit Drainage-Beipß und Entlüftungsrohr.
17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 16, **gekennzeichnet durch** ein am Ende der Rinne der ersten Reaktionsstufe oder am Ende eines jeden Ringkanals der zweiten Reaktionszone jeweils am tiefsten Punkt des Bodens gelegene Drainageöffnung.
18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß in den Ringkanälen der zweiten Reaktionszone Leitbleche angeordnet sind.
19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Boden der Rinne der ersten und /oder der zweiten Reaktionszone  $0.5$  bis  $6^\circ$ , vorzugsweise  $1$  bis  $4^\circ$ , gegenüber der horizontalen Ebene geneigt ist.
20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Rührer für die dritte Reaktionszone aus einem bodenläufigen Impeller, Finger-, Rahmen- oder Trommelrührer jeweils mit vertikaler Antriebsachse besteht.
21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Rührer für die dritte Reaktionszone einen Drehscheibenrührer oder einem Reaktorkäfig jeweils mit horizontaler Antriebsachse beinhaltet.

22. Vorrichtung nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Drehscheibenrührer aus Loch-, Ring- oder Vollscheiben bestückt ist.
23. Vorrichtung nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei einer Drehscheibenkaskade der Einlaß für das Reaktionsprodukt je zur Hälfte an den axialen Enden und der gemeinsame Auslaß in der Mitte angebracht sind.
24. Vorrichtung nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei der Drehscheibenkaskade mit Lochscheiben der Einlaß für das Reaktionsprodukt an dem einen und der Auslaß an dem gegenüberliegenden Ende angebracht sind.
25. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 22, **gekennzeichnet durch** jeweils eine an den Enden der Rinnen und der Ringkanäle stationäre bodenseitig angebrachte Teilstromdrainage.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

EP 03/10444

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G63/78 B01J3/00 B01J19/00 B01J19/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 44 15 220 A (FISCHER KARL IND GMBH) 2 November 1995 (1995-11-02) cited in the application claims 1-5; figure 3A	1-4
A	DE 31 07 657 A (DIDIER ENG) 16 September 1982 (1982-09-16) the whole document	
A	EP 0 088 896 A (ALLIED CORP) 21 September 1983 (1983-09-21) the whole document	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 February 2004

Date of mailing of the international search report

26/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Sperry, P



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

EP 03/10444

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 4415220	A	02-11-1995	DE	4415220 A1	02-11-1995
DE 3107657	A	16-09-1982	DE	3107657 A1	16-09-1982
			JP	57158223 A	30-09-1982
EP 0088896	A	21-09-1983	US	4432940 A	21-02-1984
			CA	1190385 A1	16-07-1985
			DE	3367530 D1	02-01-1987
			EP	0088896 A2	21-09-1983
			JP	58174422 A	13-10-1983

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

EP 03/10444

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G63/78 B01J3/00 B01J19/00 B01J19/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 44 15 220 A (FISCHER KARL IND GMBH) 2. November 1995 (1995-11-02) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-5; Abbildung 3A	1-4
A	DE 31 07 657 A (DIDIER ENG) 16. September 1982 (1982-09-16) das ganze Dokument	
A	EP 0 088 896 A (ALLIED CORP) 21. September 1983 (1983-09-21) das ganze Dokument	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Februar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/02/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Sperry, P

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

EP 03/10444

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4415220	A	02-11-1995	DE	4415220 A1	02-11-1995
DE 3107657	A	16-09-1982	DE	3107657 A1	16-09-1982
			JP	57158223 A	30-09-1982
EP 0088896	A	21-09-1983	US	4432940 A	21-02-1984
			CA	1190385 A1	16-07-1985
			DE	3367530 D1	02-01-1987
			EP	0088896 A2	21-09-1983
			JP	58174422 A	13-10-1983